

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-214385

(43)Date of publication of application : 05.08.1994

(51)Int.Cl.

G03F 7/027
C08L101/00
C09C 1/56
C09D 5/00
C09D 11/10
G03F 7/004
G03F 7/004

(21)Application number : 05-004380

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 13.01.1993

(72)Inventor : IKEDA ISATO

(54) PHOTODESETTING BLACK RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a photodesetting black resin compsn. excellent in characteristics such as photodesetting property and glossiness of a coating film after setting as a photodesetting black resin compsn. contg. carbon black as a coloring component.

CONSTITUTION: Grafted carbon black obtd. by allowing carbon black to react with a compd. having at least one kind of reactive group selected among aziridine, oxazoline, N-hydroxyalkylamido, epoxy and thioepoxy in its molecule is used as the coloring component of this photodesetting black resin compsn.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.10.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 31.07.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-214385

(43)公開日 平成6年(1994)8月5日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/027				
C 0 8 L 101/00	L S Y	7242-4 J		
C 0 9 C 1/56	P B J	6904-4 J		
C 0 9 D 5/00	P N V	6904-4 J		
11/10	P T F	7415-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-4380

(22)出願日 平成5年(1993)1月13日

(71)出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72)発明者 池田 勇人

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒中央研究所内

(74)代理人 弁理士 八田 幹雄

(54)【発明の名称】 光硬化性黒色樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 カーボンブラックを着色成分として含有する光硬化性黒色樹脂組成物として、光硬化性および硬化後の被膜光沢性等の特性に優れたものを提供する。

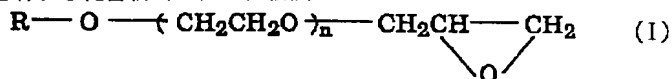
【構成】 光硬化性黒色樹脂組成物の着色成分として、分子内にアジリジン基、オキサゾリン基、N-ヒドロキシアルキルアミド基、エポキシ基およびチオエポキシ基からなる群から選ばれた少なくとも1種の反応性基を有する化合物(A)をカーボンブラックと反応させて得られるグラフトカーボンブラックを用いる。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子内にアジリジン基、オキサゾリン基、N-ヒドロキシアルキルアミド基、エポキシ基およびチオエポキシ基からなる群から選ばれた少なくとも1種の反応性基を有する化合物(A)をカーボンブラックと反応させて得られるグラフトカーボンブラックを着色成分として含有することを特徴とする光硬化性黒色樹脂組成物。

【請求項2】 反応性基を有する化合物(A)が、親油*



(なお、式中、RはC₁～C₃₀のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、またはハロゲン化アリール基であり、またn=1～50である。)で表わされる化合物である請求項3に記載の光硬化性黒色樹脂組成物。

【請求項5】 グラフトカーボンブラックが、カーボンブラックと一般式(1)で表わされる化合物とを50～350℃の温度条件下で加熱混合することにより反応させて得られたものであることを特徴とする請求項4に記載の光硬化性黒色樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光硬化性黒色樹脂組成物に関するものである。本発明の光硬化性黒色樹脂組成物は、顔料含有感光性樹脂組成物として黒色が必要とされる分野、具体的には例えば、UV塗料、UVインキ、カラーフィルター用光重合性組成物等において利用することができるものである。

【0002】

【従来の技術】紫外線照射による塗料、インキの硬化方法は、1968年に西独バイエル社によって、木工塗料用不飽和ポリエステル樹脂塗料の硬化促進の一方法として開発されたことに始まり、1969年に、米国でサンケミカル社、インモント社によって、アクリル系紫外線硬化樹脂が印刷インキ用に開発され、わが国でも1970年に紫外線硬化インキの実用化試験が開発された。以来、社会情勢とともに、省エネルギー、省資源に適合した塗料、インキとして、活発に紫外線硬化塗料、紫外線硬化インキの開発が行なわれたきたが、未だ残された多くの問題を有している。

【0003】このタイプの塗料、インキには、用途に応じて、光重合促進剤、連鎖移動剤、安定剤、接着付与剤などが使用されている。光重合促進剤としては、アミン類が、連鎖移動剤としてはメルカプタンなどが使用されている。顔料配合系における、光開始剤を多量に添加した場合や、重合促進剤などを添加した場合など、微量の金属イオンや還元性物質が含まれている場合、系は特に不安定となり、ヒドロキノンなどの重合禁止剤などの添加が必要となる問題を有している。

*性であることを特徴とする請求項1に記載の光硬化性黒色樹脂組成物。

【請求項3】 反応性基を有する化合物(A)が、親水性であることを特徴とする請求項1に記載の光硬化性黒色樹脂組成物。

【請求項4】 反応性基を有する化合物(A)が、一般式(1)

【化1】

【0004】酸化チタン系を用いた塗料系は顔料表面での反射と散乱により、硬化性が良好であり、特にアナターゼ酸化チタンは紫外線照射により酸化チタンが励起され、硬化するが、カーボンブラックを用いた塗料系では、カーボンがラジカルをトラップするため、硬化が極端に悪くなる。

【0005】またエナメル化に際して、分散方法、分級機など従来の熱硬化型と大差はなく、三本ロール、RSサンドミル、ケイディミルなどで分散する必要もある。さらに凝集しやすく分散性の悪い顔料系や、高粘度品の分散には三本ロールなどで分散するなど分散及び作業に際し、顔料に対する濡れが悪いため、分散剤などを使用し、十分にブレミキシングする必要がある。樹脂の反応性が高いため、分散時に大きなシェアがかからないよう、分散機の冷却に注意する必要がある等の問題を有している。

【0006】また、カラーフィルターは、2種以上の色層に着色された微細な領域を画素として固体撮像素子あるいは、透明基板上に設けることによって形成されている。このような着色薄膜は、従来、染色法、印刷法等により製造されており、特に高精細度の画像が要求される場合は、染色法で作成するのが主流である。

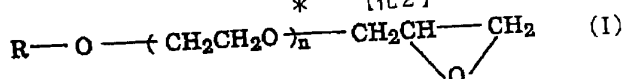
【0007】しかしながら、これら従来の方法は次の様な問題点をもっている。染色法によるカラーフィルターは基板上にあらかじめ、ゼラチン等の天然感光樹脂や、アミン変性ポリビニルアルコール等や、アミン変性アクリル樹脂等の染色基材をもって画像を形成した後、酸性染料等の染料で染色して作成するが、多色を同一基板上に形成させる必要上異なる色相に染色することに防染加工する必要があり、工程が非常に複雑で長いという問題点をもっている。

【0008】また使用する染料、樹脂自体の耐光性、耐熱性、耐湿性が一般に弱いため、これらを用いて作成したカラーフィルターもおおのずから、耐光性、耐熱性、耐湿性の点で信頼性に問題があった。また染色法以外に、印刷法、顔料分散法、電着法によるカラーフィルターの製造法があるが、いずれも顔料の分散性において問題がある。

【0009】例えば、印刷法によるカラーフィルターは、熱硬化、または光硬化性樹脂に顔料を分散したインクを用い、基板上に印刷をした後、熱、または光で硬化させることにより作成するが、高精細な画像の形成が困難であり、また得られた画像の表面平滑性に問題があるものが多い。これは感光性樹脂中に色剤をあらかじめ内添しているためであるともいえるが、一般的に光重合開始剤はラジカルを生成するのに紫外部の光を必要とし、色材を予め内添させる前記のような系では、紫外光が色材に吸収され、十分にラジカルを生成できず、満足な画像を形成することが困難な場合が多い。

【0010】色剤としてカーボンブラックを用いた光硬化性樹脂組成物において、前記したような光硬化遅延の問題を解決するために、特開昭50-59431号公報には、着色成分としてカーボンブラックの表面にビニル系単量体をグラフトしてなるグラフトカーボンブラックを用いることが提唱されている。このようなグラフトカーボンブラックにおいては、ビニル単量体がグラフトされることによってカーボンブラックの表面に存在するキノン基、フェノール性水酸基などの重合阻害性官能基が被覆され、光硬化性の改善が期待できるものである。しかしながら、上記文献に開示されるようにビニル単量体をカーボンブラックにグラフトさせた場合、グラフトポリマーの収率は低く、カーボンブラックの表面処理効率が極めて悪いものであるため、光硬化性の改善は十分満足できるレベルには至っていないものであった。

【0011】



【0016】(なお、式中、RはC₁ ~ C₃₀のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、またはハロゲン化アリール基であり、またn = 1 ~ 50である。)で表わされる化合物が用いられる。本発明のさらに好ましい実施態様においては、グラフトカーボンブラックとして、カーボンブラックと一般式(I)で表わされる化合物とを50 ~ 350℃の温度条件下で加熱混合することにより反応させて得られたものが用いられる。

【0017】以下、本発明を実施態様に基づきより詳細に説明する。本発明において用いられるグラフトカーボンブラックは、分子内にアジリジン基、オキサゾリン基、N-ヒドロキシアルキルアミド基、エポキシ基およびチオエポキシ基からなる群から選ばれた少なくとも1種の反応性基を有する化合物(A)をカーボンブラックと反応させて得られるものである。

【0018】このグラフトカーボンブラックを形成するために用いられるカーボンブラックとしては、グラフトされる前記化合物(A)の反応性基と反応し得る、カルボキシル基および/またはヒドロキシル基などの官能性基を有するものであればよく、例えばファーンズブラッ

*【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、UV塗料、UVインキ、カラーフィルタ等に用いられる新規な光硬化性黒色樹脂組成物を提供することを目的とする。本発明はまた、カーボンブラックのラジカル捕捉性を抑制し、著しく光硬化性の向上した光硬化性黒色樹脂組成物を提供することを目的とするものである。本発明はさらに、分散性が良好な光硬化性黒色樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【0012】

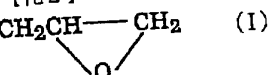
【課題を解決しようとするための手段】上記諸目的は、分子内にアジリジン基、オキサゾリン基、N-ヒドロキシアルキルアミド基、エポキシ基およびチオエポキシ基からなる群から選ばれた少なくとも1種の反応性基を有する化合物(A)をカーボンブラックと反応させて得られるグラフトカーボンブラックを着色成分として含有することを特徴とする光硬化性黒色樹脂組成物によって達成される。

【0013】本発明において、前記した反応性基を有する化合物(A)の種類を適当に選択し、親油性および/または親水性のものとするこゝで、グラフトカーボンブラックの親油性および/または親水性を適宜変化させることができ、使用される光硬化性樹脂中での分散性を高めることが可能である。

【0014】本発明の好ましい一実施態様においては、反応性基を有する化合物(A)として、一般式(I)

【0015】

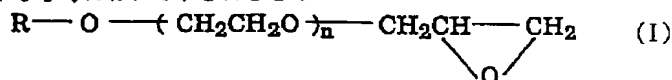
【化2】



ク、チャンネルブラック、アセチレンブラック、ランブラック等のいずれの種類のものを用いることができ、通常の市販品をそのまま使用できる。なお、後述するように化合物(A)として一般式(I)で表わされる化合物を使用する場合、この化合物の末端反応性基であるエポキシ基との反応性を考慮すると、カーボンブラックとしてはpHが8以下、好ましくは6以下の範囲のものが望ましい。すなわち、カーボンブラックのpHが極度に高いとエポキシ基との反応性が低くなるためである。なお、カーボンブラックのpHの試験法はJIS K 6211によるものである。

【0019】一方、このようなカーボンブラックにグラフトさせる化合物(A)としては、上記したような反応性基を有し、使用される光硬化性樹脂の特性に応じて、親油性および/または親水性の各種のものが適宜用いられる。例えば、親水性のものとしては、上記の反応性基を含有させてなる、アクリル酸を主成分とするビニル系重合体やポリエーテル等が、また親油性のものとしては上記の反応性基を含有させてなる、スチレンを主成分とするビニル系重合体やポリエステル等が挙げられ、①前

記の反応性基を分子内に有する重合性単量体を必要によりその他の重合性単量体と重合する方法、あるいは②前記の反応性基を分子内に有する化合物を該化合物と反応し得る基を有する重合体に反応させて前記反応性基を該重合体に導入する方法などにより製造することができる。なお、上記②の方法において使用される前記反応性基を分子内に有する重合性単量体の具体例としては、例えば、特願平3-109761号において示されるもの*



【0022】なお、一般式(I)においてRは、C₁~C₃₀、アリール基、アルキルアリール基、またはハロゲン化アリール基であるが、このうち好ましくは、例えばドデシル、トリデシルなどのC₁₀~C₂₀の直鎖または分岐鎖アルキル基、例えば、フェニル、ナフチルなどのアリール基、パラドデシルフェニル、パラターシャリブチルフェニルなどのC₁₀~C₂₀のアルキルアリール基、クロロフェニル、ジクロロフェニル、ブロモフェニル、ジブロモフェニル、ブロムクロロフェニルなどの1~4

【0023】またこの一般式(I)において、酸化エチレン(—(CH₂CH₂O)—)の繰返し数nは1~50とされるが、より好ましくは5~30である。さらに、一般式(I)におけるRの炭素数C_mと酸化エチレン分子の総数nとの比が、0.02<C_m/n<5、より好ましくは0.2<C_m/n<3であることが望まれる。すなわち、C_m/nが0.02未満では、本発明に関わる光硬化性樹脂組成物の耐水性が充分なものとならない虞れがあり、一方C_m/nが5を超えるものであると得られるグラフトカーボンブラックの、アルカリ可溶性光硬化性樹脂組成物などにおける分散性が低下してしまふ虞れが大きい。

【0024】さらにこの一般式(I)で表わされる重合体の数平均分子量としては、150~2000程度、より好ましくは300~1500程度であることが望まれる。すなわち、一般式(A)で表わされる重合体の数平均分子量が150未満であると、このような重合体をグラフトさせても、カーボンブラックによる光硬化遅延、カーボンブラックの分散性などを十分に改善することができず、一方、数平均分子量が2000を超えるものであると、本発明に関わる光硬化性樹脂組成物の粘度が必要以上に上昇してしまい、塗布作業が困難となる虞れがあるためである。

【0025】一般式(A)で表わされる重合体として具体的には、例えば、ラウリルアルコール(エチレンオキシド)、グリシジルエーテル、フェノール(エチレンオキシド)、グリシジルエーテルなどが好ましく例示され

*と同様なものが挙げられる。

【0020】このようなカーボンブラックにグラフトさせる化合物(A)に関して、親水性のものとしては、特に、次の一般式(I)で表わされる化合物が好ましく用いられる。

【0021】
【化3】

る。

【0026】カーボンブラックに前記したような反応性基を有する化合物(A)、特に上記のごとき一般式

(I)で表される化合物をグラフトさせる場合、50~350℃、より好ましくは100~200℃の温度条件下に加熱混合して反応させることが望ましい。この処理温度条件が350℃を超えるものであると、反応性基を有する化合物(A)が変質する虞れが高く、一方50℃未満であると、十分な反応を生起させることができず、カーボンブラックに対する該化合物のグラフト率が低下して、カーボンブラックの十分な改質効果が得られない虞れがあるためである。

【0027】さらにグラフトカーボンブラックを得る際における、カーボンブラックと前記したような反応性基を有する化合物(A)で表される化合物との配合比率は、用いられる化合物(A)の種類によっても異なってくるが、カーボンブラック100重量部に対し、化合物(A)が5~200重量部程度である。すなわち、化合物(A)がカーボンブラック100重量部に対して5重量部未満であると、カーボンブラックの十分な改質効果が得られず、これを添加してなる光硬化性黒色樹脂組成物の光硬化遅延および光硬化性黒色樹脂組成物におけるカーボンブラックの分散性不足の虞れが大きく、一方、200重量部を超えるものであると得られる光硬化性黒色樹脂組成物の粘度が高くなり塗布作業が困難となる虞れがあるためである。

【0028】また、この反応時においては、攪拌混合を行なうことが望ましく、これにより原料に用いた二次凝集状態にあるカーボンブラックが攪拌混合して反応する際に効率よく解砕されて微細かつ均一な粒子径となり、しかも反応の効率も向上するので、得られたグラフトカーボンブラックの特性が一段と高められたものとなる。さらにこの攪拌混合は、カーボンブラックと反応性基を有する化合物(A)とをトルク値が0.1~20kg・m、より好ましくは0.3~10kg・mの範囲において行なうことが望ましい。

【0029】このようにして得られるグラフトカーボンブラックは、カーボンブラックに前記反応性基を有する化合物(A)が反応してなり、該化合物中の反応性基が

カーボンブラックの表面官能基と高い反応性を有するために、該化合物成分が高い効率でカーボンブラック表面にグラフト化されたものである。このため、カーボンブラックの表面に存在するキノン基、フェノール性水酸基などの重合阻害性官能基が被覆され、光硬化性樹脂組成物の光硬化遅延が抑制される。また得られるグラフトカーボンブラックは、種々の物質との親和性が改良されており、各種光硬化性樹脂組成物への分散性が優れており、さらに良好な潤滑性を有するために、光硬化性樹脂組成物へ分散させた際に適度な粘度を発揮することとなり、UV塗料、UVインキ、カラーフィルター用光重合性組成物などにおける着色剤として好適に使用できるものである。

【0030】このようなグラフトカーボンブラックを着色剤として配合する光硬化性樹脂組成物としては、従来このような分野において用いられる種々の組成と同様のものを用いることができ、光架橋又は光重合可能なモノマー、オリゴマーおよび／またはプレポリマーを含有し得る。また光硬化性樹脂組成物は、親油性および／または親水性のいずれであってもよく、前記したグラフトカーボンブラックの性質を光硬化性樹脂組成物の性質と相応するものとするることにより、カーボンブラックの良好な分散性が得られる。

【0031】モノマーとしては、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールメタアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールメタアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタアクリレート、ネオペンチルグリコールアクリレート、ネオペンチルグリコールメタアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、β-ヒドロキシアルキルアクリレート、β-ヒドロキシアルキルメタアクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、メラミンアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、ステアリルアクリレート、ラウリルアクリレート、テトラヒドロキシアクリレート、テトラヒドロキシメタアクリレート、アミノアルキルアクリレート、アミノアルキルメタアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタアクリレート、1, 5-ペンタジオールジアクリレート、イソボルニルアクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールジメタアクリレート、グリセロールアクロキシジメタアクリレート、エチルカルビトールアクリレート、メチルトリグリコールア

クリレート、2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート、N-ビニル-2-ピロリドン、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-n-ブトキシメチルアクリルアミド、N-(1, 1-ジメチル-3-オキソブチル)アクリルアミド及びイタコン酸等のエチレン性不飽和化合物を使用することができる。

【0032】またオリゴマーないしプレポリマーとしては、例えば、ポリオールの活性水素原子をアクリロイル基またはメタアクリロイル基で置換したポリエステル及び不飽和ポリエステル樹脂、乾性油変性アルキッド樹脂、アクリル酸、メタクリル酸の如き不飽和カルボン酸を共重合成分とするビニル共重合体とグリシジルアクリレート、グリシジルメタアクリレートのごときエポキシ基を有するアクリル系モノマーとの付加物、エポキシ基を有するアクリル系単量体を共重合成分とするビニル共重合体と不飽和カルボン酸との付加物、トリレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート2モルとエチレングリコール1モルとの付加物の如き末端にイソシアナート基を有するアクリル系単量体との付加物などを挙げることができる。

【0033】また、光硬化性樹脂組成物中には、必要に応じて、光増感剤を添加することも可能である。光増感剤としては、従来公知の各種のもの1種または2種以上組合せて用いることができ、例えば、チオキサントン、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、キサントン、ジメチルキサントン、ベンゾフェノン、アントラセン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、ベンジル、ジフェニルジスルフィド、アントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-メチルアントラキノン、メチルアントラキノン、1-クロロメチルナフタリン、N, N'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、ジベンゾパロン、1, 1-ジクロロアセトフェノン等が挙げられる。

【0034】また光硬化性樹脂組成物中には、必要に応じて、被膜形成性成分として上記のような光重合性化合物に相溶性のある有機高分子重合体を配合することが可能であり、このような有機高分子重合体としては、ポリアクリル酸エステルまたはその部分加水分解物、ポリメタアクリル酸エステルまたはその部分加水物、ポリ酢酸ビニル又はその加水分解物、ポリスチレン、ポリビニルブチラール、ポリクロロブレン、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリビニルピロリドン、スチレンと無水マレイン酸の共重合体またはハーフエステルなどが挙げられる。また光硬化性を阻害しない範囲内で、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、ブチルアルコール等の低級アルコール類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、2-エチルヘキシルエーテル、ジオキサン、エチレングリコール、モノメチ

ルエーテル等のエーテル類、2-メチルテトラヒドロフラン、フルフラール等のフラン類、クロロホルム、メチルクロロホルム、トリクロロエチレン等のハロゲン化合物類、n-ヘキサン、n-ヘプタンの如き脂肪族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、アセトニトリル、ドデシルニトリル等のニトリル類、二硫化炭素、チオフェン等の硫黄誘導体類などの適当な有機溶剤を添加しても良い。また、光硬化における過反応防止するために必要に応じて、ハイドロキノン、p-ベンゾキノン等の重合抑制剤を添加することができる。さらに、その他の公知の添加剤、例えば、増粘剤、チクソ性付与剤、レベリング材、消泡剤および密着性付与剤等を添加することも任意である。

【0035】本発明の光重合性黒色樹脂組成物は、前記したようなグラフトカーボンブラックを光重合性樹脂組成物中に配合してなるものであるが、グラフトカーボンブラックの光重合性樹脂組成物における配合量は、使用される光重合性樹脂組成物の種類によっても左右されるが、グラフトカーボンブラックが光重合性樹脂組成物の1~50重量%、より好ましくは5~35重量%含まれるものであることが望ましい。すなわち、グラフトカーボンブラックの配合量が1重量%未満であると、黒化度が低下する虞れがあり、一方50重量%を越えるものであると塗膜の強度が低下する虞れがあるためである。

【0036】また本発明の光重合性黒色樹脂組成物のうち、カラーフィルター用等の用途に用いられるものは、アルカリ可溶型のものとなされることが好ましいが、このような態様においては、アルカリ可溶型樹脂を含有するものであることが望まれる。最も望ましい態様においては、カーボンブラックと反応性を有する官能基を有する前記化合物(A)としてのアルカリ可溶型樹脂を用いるが、このような官能基をもたないアルカリ可溶型樹脂の場合、前記一般式(1)で現わされる化合物と併用することが望ましい。

【0037】

【実施例】以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によって何ら限定されるものではない。なお、以下の例中において、「部」は重量部を示すものである。

【0038】合成例1

攪拌機、不活性ガス導入管、還流冷却管及び温度計を備えたフラスコにポリビニルアルコール0.2部を溶解した脱イオン水400部を仕込んだ。そこへ予め調整しておいたスチレン196部およびイソプロピルオキサゾリン4部からなる重合性単量体にベンゾイルパーオキサイド16部を溶解した混合物を仕込み、高速で攪拌して均一な懸濁液とした。次いで窒素ガスを吹き込みながら*

グラフトカーボンブラック(1)

合成例3で得られたブレポリマー(1)

*80℃に加熱し、この温度で5時間攪拌を続けて重合反応を行なった後冷却して重合体懸濁液を得た。この重合体懸濁液を濾過、洗浄した後乾燥して反応性基としてオキサゾリン基を有する重合体を得た。この重合体の分子量はGPC測定により $M_n=5800$ であった。反応性基としてオキサゾリン基を有する重合体40部とカーボンブラックMA-100(三菱化成工業(株)製)20部とをラボプラストミル(東洋精機(株)製)を用いて160℃、100rpmの条件下に混練して反応させた後冷却、粉碎してグラフトカーボン(1)を得た。

【0039】合成例2

カーボンブラックMA-100(三菱化成工業(株)製)100部とデナコールEX-171(ナガセ化成工業(株)製、ラウリルアルコール(エチレンオキシド)、グリシジルエーテル)50部とジョングリル682(ジョンソンポリマー製)50部とをラボプラストミル(東洋精機(株)製)を用いて150℃、100rpmの条件下に15分間混練し、冷却してグラフトカーボン(2)を得た。

【0040】合成例3

エビコート828(シェル化学製、エポキシ樹脂)717部、アクリル酸283部、ハイドロキノン0.5部、トリエチレンジアミン0.1部を還流管および攪拌機付四つ口フラスコに仕込み、空気を吹き込みながら、90~120℃で15~20時間反応させ、酸価1以下として光硬化用ブレポリマー(1)を得た。

【0041】合成例4

窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えた1000ml容の四つ口フラスコに、窒素雰囲気下でメタクリル酸65g、スチレン15g、メチルアクリレート35g、メチルメタクリレート75g、メチルエチルケトン100g及びイソプロピルアルコール140g、アゾイソプロチロニトリル0.4gを入れ、攪拌しながら湯浴の温度を80℃に上げ、その温度で2時間重合させた。次いでアゾビスイソプロチロニトリル0.3gを1時間置きに5回に別けて添加した後、フラスコ内温度を溶剤の沸点まで上昇させてその温度でさらに2時間重合させた。その後、フラスコ内温度が50℃以下になってから、イソプロピルアルコール80gを添加して重合反応物をフラスコより取り出し、熱可塑性重合体(1)の溶液を得た。この熱可塑性重合体(1)溶液中に、グリシジルメタクリレート49g、メトキノン2.8gおよびテトラブチルアンモニウムクロライド1.2gをメチルエチルケトン53.7gに溶解させたものを添加し、80℃で12時間反応させ、アルカリ可溶型光硬化ブレポリマー(2)を得た。

【0042】実施例1および比較例1

45部

63部

11	12
ベンタエリスリトールポリアクリレート	12部
ベンゾフェノン	9部
ミヒラーケトン	1部
(N, N'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン)	
ハイドロキノン	0.1部

以上を配合してなる光硬化性黒色樹脂組成物(1)と、グラフトカーボンブラック(1)45部の代りに未処理のカーボンブラックMA-100(三菱化成(株)製)15部を添加する以外は光硬化性黒色樹脂組成物(1)と同じ組成を有する比較用光硬化性黒色樹脂組成物(1)とを調製した。これらのものをバーコーターでガラス板上に塗布し、ナショナル高圧水銀灯(松下電器産業(株))2KW(80W/cm)を2本設置した照射装置を用いて照射距離13cm、コンベア速度10m/分で照射したところ、光硬化性黒色樹脂組成物(1)では通過回数が1回で硬化し、その光沢も良好なるものが得られたが、比較用光硬化性黒色樹脂組成物では10回通過させてもタックが残り、カーボンブラックの分散性が著しく悪いために光沢のない状態となった。

【0043】実施例2および比較例2

グラフトカーボンブラック(2)40部をエチルセルソルブ60部に溶解させた分散液60部、合成例4で得られたブレポリマー(2)30部、NKエステル4G(新中村化学工業(株)製)15部、ベンゾフェノン3.4部、ミヒラーケトン0.1部、ハイドロキノン0.05部およびエチルセルソルブ100部からなる光硬化性黒色樹脂組成物(2)を調製した。さらにグラフトカーボンブラック(2)40部の代りに未処理のカーボンブラックMA-100(三菱化成(株)製)20部を添加する以外は光硬化性黒色樹脂組成物(2)と同じ組成を有する比較用光硬化性黒色樹脂組成物(2)を調製した。これらのものをスピンコーターでガラス板上に塗布し、*

*100℃で5分間乾燥を行なった。ブレベークは100℃にて15分間行なった。次に5μmのライン/スペースのフォトマスクを用い露光を行ない、1%炭酸ナトリウム水溶液で現像を行なったところ、光硬化性黒色樹脂組成物(2)は鮮明なパターンが得られているが、比較用光硬化性黒色樹脂組成物(2)はパターンを形成することかできなかった。

【0044】

【発明の効果】以上述べたように本発明の光硬化性黒色樹脂組成物は、分子内にアジリジン基、オキサゾリン基、N-ヒドロキシアリルアミド基、エポキシ基およびチオエポキシ基からなる群から選ばれた少なくとも1種の反応性基を有する化合物(A)をカーボンブラックと反応させて得られるグラフトカーボンブラックを着色成分として含有するものであり、前記グラフトカーボンブラックは化合物(A)残基よりなるグラフト鎖がカーボンブラック表面に効率よく強固に結合しておりカーボンブラックの表面特性が改質され、各種の光硬化性樹脂組成物に対する分散性が良好であるとともに、カーボンブラック表面に存在するキノン基、フェノール性水酸基などの重合阻害性官能基が被覆され、これらの官能基によるラジカルトラップが抑制されるため、良好な光硬化性を発揮する。従って、本発明に係わる光硬化性黒色樹脂組成物は、例えば、UV塗料、UVインキ、カラーフィルター用光重合性組成物等において好適に利用することができるものである。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/004	5 0 1			
	5 0 5			